

## ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КОБАЛЬТУ(II) І КАЛЬЦІЮ ФОСФАТІВ

*Новак І.С.<sup>1</sup>, Антрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Біла Г.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

aspirant\_nubipu@ukr.net

Взаємодією водних розчинів солей, що містять два двовалентні катіони, з гідрогенфосфатом натрію (калію або амонію) одержують гідратовані фосфати різні за хімічною природою і властивостями – тверді розчини, подвійні або прості солі [1-4].

Прикладом перших є твердий розчин фосфатів кобальту(II) і магнію загальної формули  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ), отриманий взаємодією водних розчинів сульфатів з  $(NH_4)_2HPO_4$  [3]. Осадженням з суміші розчинів цинк і кальцій хлоридів натрій гідрогенфосфатом одержують фосфат складу  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . За хімічною природою він є подвійною сіллю постійного хімічного складу [4]. Відомості про гідратовані середні кобальту(II)-кальцію фосфати в літературі відсутні.

Мета даної роботи – вивчити можливість утворення твердих розчинів кобальту(II) і кальцію фосфатів взаємодією водних розчинів кобальту(II) і кальцію нітратів з натрій гідрогенфосфатом.

Дослідження взаємодії в системі  $Co(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-Na_2HPO_4-H_2O$  виконували методом залишкових концентрацій при  $25 \pm 1^\circ C$ . В якості вихідних використовували 0,05 моль/л водні розчини солей та 0,2 моль/л розчин осаджувача –  $Na_2HPO_4$ . Умови спільного осадження йонів  $Co^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  обирали на підставі серії пошукових дослідів. У складі твердої фази визначали вміст фосфору (ваговий хінолінмолібдатний метод), катіонів (комплексометричне титрування) і води. Для ідентифікації застосовували методи рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів.

Результати аналізу рівноважної твердої фази, що утворюється під час взаємодії в системі  $Co(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-Na_2HPO_4-H_2O$  при різному відношенні катіонів у вихідних розчинах ( $K = Co/Ca$ , мольне), наведено в таблиці.

Таблиця – Характеристика рівноважної твердої фази в системі  $Co(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-Na_2HPO_4-H_2O$  ( $25 \pm 1^\circ C$ ,  $n = 0.67$ )

| $K = Co/Ca$ ,<br>мольне | Хімічний склад, % мас. |       |       |                         | Фазовий склад<br>(за результатами РФА та<br>ІЧ спектроскопії)       |
|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------------------------|---|
|                         | Co                     | Ca    | P     | $n_I = P/\sum$<br>Co,Ca |   |
| 0.00                    | -                      | 24,44 | 16.90 | 0.89                    | $CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$                    |
| 0.05                    | 1.58                   | 23,42 | 16.72 | 0.94                    | Механічна суміш<br>$CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ |
| 0.125                   | 5.86                   | 20,05 | 16.59 | 0.91                    |   |
| 0.50                    | 20.93                  | 18.53 | 16.23 | 0.80                    |   |
| 1.00                    | 36.93                  | 0.51  | 15.84 | 0.68                    | $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O$                    |
| 1.50                    | 40.28                  | 0.00  | 15.21 | 0.67                    | $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O^*$  |
| 5.00                    | 40.30                  | 0.00  | 15.18 | 0.67                    |   |
| 25.00                   | 40.31                  | 0.00  | 15.17 | 0.67                    |   |

\* Для  $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  розраховано, % мас.: Co – 40.32, P – 15.17,  $H_2O$  – 13.21.

Відповідно до отриманих даних, взаємодія у разі  $K=0$  ( $Co^{2+}$  у складі вихідних розчинів відсутній) супроводжується утворенням твердої фази, ідентифікованої як

кальцій гідрогенфосфат складу  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з незначною кількістю середнього фосфату  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Осадження фосфатів із суміші розчинів нітратів, що містять навіть незначну кількість кобальту ( $K=0.05$ ) призводить до зміни хімічного і фазового складу осаду (табл.). Утворення середнього кальцію фосфату за цих умов не відбувається. Осад представлений механічною сумішшю двох кристалічних фаз –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і середнього кобальт(II) фосфату складу  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики яких відповідають відомим для індивідуальних  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Кількість  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , що утворюється при  $K=0.05$  в якості домішкової фази, закономірно збільшується зі зростанням вмісту кобальту(II) в складі вихідних розчинів ( $0.05 < K \leq 0.50$ ),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – зменшується. Зміни, встановлені у складі гетерофазного осаду, чітко фіксується за вмістом кальцію, кобальту(II), фосфору, відповідно до якого відношення  $n_I = P/\sum \text{Co, Ca}$  зменшується з 0.94 до 0.80, характеризуючи зменшення частки протонованого фосфату –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (табл.). На рентгенограмах цих фосфатів зменшується кількість та інтенсивність дифракційних відображень, що відповідають  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В ІЧ спектрах також більш чітко фіксуються смуги поглинань, характерні для коливань аніону  $\text{PO}_4^{3-}$ . Смуги поглинань, характеристичні для протонованих фосфатних аніонів (для  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  це смуги з максимумами 2950, 2380, 2280  $\text{cm}^{-1}$ ), значно втрачають інтенсивність (особливо за умов  $K=0.50$ ).

Спектральна картина ще більш змінюється в ІЧ спектрах фосфатів, одержаних при  $K=1.0$ . За цих умов  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  реєструється як основна складова двофазного осаду.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , відповідно до результатів хімічного та рентгенофазового аналізів, присутній в осаді в незначних кількостях (0.51 % мас. Ca). Значення  $n_I$  практично досягає величини, що відповідає розрахунковим значенням для середніх фосфатів (табл.).

Хімічний аналіз осаду, одержаного за умов  $1.00 < K \leq 25.00$ , свідчить про те, що незалежно від вмісту кальцію і кобальту(II) в суміші вихідних розчинів, кальцій у складі твердої фази відсутній. Відношення  $n_I$  в ній становить 0.67, характеризуючи осадження лише середнього кобальту(II) фосфату, вміст інгредієнтів в якому відповідає фосфату складу  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Дані хімічного аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного досліджень фосфатів, що осаджуються за умов  $1.00 < K \leq 25.00$ . Аналіз набору дифракційних відображень, інтенсивності та значень міжплощинних відстаней на рентгенограмах свідчить про їх ідентичність з рентгенометричними характеристиками відомими для  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Цей висновок цілком підтверджуються й аналізом ІЧ спектрів, відповідно до якого характер поглинання в цілому, набір смуг поглинання, їх частоти та інтенсивність у всьому спектральному діапазоні аналогічні відомим для індивідуального  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Отже, під час взаємодії в системі  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  зміна вмісту катіонів у вихідних розчинах в області  $0 < K = \text{Co}/\text{Ca} \leq 1.00$  позначається на кількісному співвідношенні фосфатів  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  у гетерофазному осаді. За умов  $1.00 < K \leq 25.00$  осаджується індивідуальний  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Твердий розчин

кобальту(II) і кальцію фосфатів або подвійна сіль в умовах даного експерименту не утворюються.

Література:

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
2. Вітер В. М. Синтез непрерывных твердых растворов  $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $M = Mg, Mn, Co$ , или  $Zn$  / В. М. Вітер, П. Г. Нагорний // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, N 1. – С. 19–25.
3. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод.– К: "Центр поліграфії "Компринт", 2018.– 443с.
4. Щегров Л. Н. Synthesis of anticorrosive pigment on the base of Zn-Ca phosphate / Л. Н. Щегров, I. G. Ponomareva // Acta Universitatis Pontica Euxinus. – 2011. – №1. – P.163-165.